

(51)

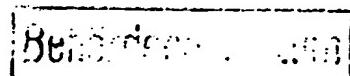
Int. Cl. 2:

C 21 C

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



DT 25 28 588 A1



# Offenlegungsschrift 25 28 588

(11)

Aktenzeichen: P 25 28 588.5

(21)

Anmeldetag: 26. 6. 75

(22)

Offenlegungstag: 26. 2. 76

(43)

(30)

Unionspriorität:

(32) (33) (31)

27. 6. 74 Österreich A 5351-74 5. 12. 74 Österreich A 9754-74

---

(54) Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von austenitischen Stählen mit erhöhten Stickstoffgehalten

(71) Anmelder: Inteco Internationale Technische Beratung GmbH, Bruck a.d. Mur, Steiermark (Österreich)

(72) Vertreter: Jung, E., Dipl.-Chem. Dr.phil.; Schirdewahn, J., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Schmitt, G., Dr.-Ing.; Pat.-Anwälte, 8000 München

(73) Erfinder: Holzgruber, Wolfgang, Dr., Bruck a.d. Mur, Steiermark (Österreich)

---

DT 25 28 588 A1

DIPL.-CHEM. DR. ELISABETH JUNG  
DIPL.-PHYS. DR. JÜRGEN SCHIRDEWAHN  
DR. ING. GERHARD SCHMITT-NILSON  
PATENTANWÄLTE

MÜNCHEN 40,  
CLERMONTSTRASSE 30  
TELEFON 34 50 67  
TELEGRAMM-ADRESSE: INVENT/MÜNCHEN  
TELEX 5-29 686

2528588

S 7 - 2 4 NAC. ERICHT

P 25 18 588.5

13. November 1975

u.Z.: J 675 M

(Dr.Sch/K)

INTECO Internationale Technische Beratung GmbH

Bruck a.d.Mur, Österreich

---

" Verfahren zur Herstellung von austenitischen Stählen mit erhöhten Stickstoffgehalten "

---

beanspruchte Prioritäten :

27. Juni 1974, Österreich, Nr. A 5351/74  
5. Dez. 1974, Österreich, Nr. A 9754/74

---

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur grosstechnischen Herstellung von austenitischen Stählen mit N-Gehalten, die höher liegen als jene, die bei üblicher Erschmelzung unter Atmosphärendruck, z.B. in elektrischen Lichtbogenöfen oder in Mittelfrequenzöfen, erreichbar sind.

Solche Stähle sind bereits bekannt, wurden bisher aber nur in Form kleiner Versuchsschmelzen hergestellt und untersucht. Es bestehen daher über die vorteilhaften Wirkungen, die durch hohe N-Gehalte erzielbar sind, nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ konkrete Vorstellungen. Von grossem Interesse

609809/0663

ist hierbei vor allem die Möglichkeit der Erhöhung der Streckgrenze und der Festigkeit der austenitischen Stähle. Eine Legierung aus z.B. 0,04 Prozent C, 40 Prozent Cr und 2,80 Prozent N, Rest im wesentlichen Fe, die zufolge ihres hohen N-Gehaltes austenitisch ist, erbrachte im abgelösten Zustand Werte für die Streckgrenze von etwa 140 und für die Zerreissfestigkeit von etwa  $170 \text{ kg/mm}^2$ . Es liegt somit im Bereich der Möglichkeit, den weichen austenitischen Stählen durch hohe N-Gehalte Festigkeitseigenschaften zu verleihen, wie sie für hochfeste Baustähle kennzeichnend sind, ohne dabei aber auf eine Reihe vorteilhafter Eigenschaften, wie Unmagnetisierbarkeit, Korrosionsbeständigkeit, Kaltverfestigungsfähigkeit und dgl., verzichten zu müssen. Das Kaltverfestigungsvermögen der austenitischen Stähle wird ausserdem durch hohe N-Gehalte noch zusätzlich verbessert, wobei die austenitstabilisierende Wirkung des N ein unerwünschtes Auftreten magnetisierbarer Gefügebestandteile, wie z.B. Martensitbildung, verhindert oder zumindest stark verzögert. Auch die guten Zähigkeitseigenschaften der austenitischen Stähle bleiben erhalten oder werden nur geringfügig verschlechtert.

Die Streckgrenze der austenitischen Cr-Ni-Stähle ohne beabsichtigten N-Zusatz beträgt im abgelöschten Zustand etwa 20 bis max. 35, jene der austenitischen Cr-Mn-Stähle mit höheren C-Gehalten kaum mehr als  $45 \text{ kg/mm}^2$ .

Der Wunsch, über ein Verfahren zu verfügen, mit dem austenitische Stähle mit hohen N-Gehalten auch grosstechnisch herstell-

bar sind, ist daher verständlich.

Die maximal mögliche N-Aufnahme hängt bei Verwendung offener Schmelzaggregate im wesentlichen von der chemischen Zusammensetzung der Schmelze ab. Bei reinem Fe oder bei unlegierten und niedrig legierten Stählen können nur wenige Hundertstel Prozente an N von der Schmelze aufgenommen und in fester Lösung gehalten werden. Durch den Zusatz von Legierungselementen wird jedoch das Lösungsvermögen für N stark beeinflusst, und zwar wird es durch Elemente, wie C, Si, Ni und Co weiter erniedrigt, hingegen durch Cr und Mn, die wesentliche Bestandteile der austenitischen Stähle sein können, beträchtlich erhöht. Diese Elemente haben die Eigenschaft, lösliche Nitride zu bilden. Es ist bekannt, dass z.B. Cr-Stähle etwa 1/75 bis 1/100 des Cr-Gehaltes an N lösen. In austenitischen Cr-Ni-Stählen mit z.B. 18 Prozent Cr und 8 Prozent Ni ergibt sich demnach ein maximal löslicher N-Gehalt im Bereich von 0,2 Prozent, der im Vergleich zu den in unlegierten Stählen erreichbaren N-Gehalten um etwa eine Zehnerpotenz höher liegt. Das Einbringen von N in die Schmelze erfolgt hierbei durch den Zusatz entsprechender Mengen an hochaufgestickten Ferrolegierungen, im vorliegenden Falle durch den Zusatz an hochaufgesticktem Ferrochrom.

Auf diesem Wege sind bisher austenitische Stähle üblicher Zusammensetzungen mit N-Gehalten bis zu etwa 0,35 Prozent hergestellt worden. Die hierdurch erzielbaren Verbesserungen der Streckgrenze betragen aber kaum mehr als  $15 \text{ kg/mm}^2$ . Die Möglichkeit, die N-Gehalte durch höhere Legierungszusätze an z.B. Chrom

2528588

oder Mangan zu erhöhen, ist aber nicht nur unwirtschaftlich, sondern vielfach auch wegen der dadurch zu erwartenden Verarbeitungsschwierigkeiten technisch nicht vertretbar.

Um daher zu noch höheren N-Gehalten zu kommen, erscheint es notwendig, auf den bereits bei der Herstellung der Versuchsschmelzen beschrittenen Weg der Druckerschmelzung zurückzutreppen, wobei die Aufnahme des N entweder aus der Gasatmosphäre durch Halten der Schmelze unter N-Druck während einer bestimmten und ausreichend langen Zeit oder durch Zulegieren von hoch aufgestickten Ferrolegierungen erfolgen kann, deren Menge auf Grund des Legierungsgehaltes und des Arbeitsdruckes über der Schmelze berechnet werden muss. Es ist bekannt, dass nicht nur in Eisenschmelzen, sondern auch in Schmelzen legierter Stähle die maximal möglichen N-Gehalte durch Verwendung erhöhter N-Drücke entsprechend dem Legierungszusatz um einen Faktor zunehmen, der dem Wert der Quadratwurzel des verwendeten N-Druckes entspricht. Wenn also z.B. die Schmelze einer Stahlegierung zufolge ihrer Zusammensetzung maximal 0,2 Prozent N bei Atmosphärendruck zu lösen vermag, erhöht sich dieses Lösungsvermögen bei Anwendung eines N-Druckes von 25 at über der Schmelze um das Fünffache, also auf etwa 1,0 Prozent. Das Lösungsvermögen von Stahlschmelzen für N kann somit durch Legierungszusätze im Vergleich zu unlegierten Stählen um etwa eine Zehnerpotenz, also in dem Zehntelprozentbereich, und durch zusätzliche Anwendung hoher N-Drücke um eine weitere Zehnerpotenz, in den Prozentbereich, gesteigert werden.

609809/0663

Ausser Cr und Mn erhöhen eine Reihe weiterer Legierungselemente die Stickstofflöslichkeit. Diese Elemente finden aber nur in vergleichsweise geringen Mengen Verwendung, wie z.B. Mo, und sind daher im vorliegenden Zusammenhang von untergeordneter Bedeutung. Bei den Elementen V, Zr, Ti, Al, Nb und Ta, die ebenfalls das Aufnahmevermögen für den N erhöhen, ist zu beachten, dass sie sehr schwer lösliche Nitride bilden, wodurch nach der Erstarrung meist unerwünschte Nitridphasen entstehen. Diese Elemente sind daher nur in Sonderfällen von Interesse, wenn z.B. eine Ausscheidungshärtung erzielt werden soll und der dadurch verursachte Verlust an Zähigkeit in Kauf genommen werden kann.

Während aber bei der Aufstickung von Stahlschmelzen auch in grosstechnischem Maße wohl kaum noch wesentliche Probleme bestehen, sofern Schmelzeinrichtungen zur Verfügung stehen, welche die Aufrechterhaltung der erforderlichen hohen N-Drücke über der Schmelze gestatten, ergeben sich bisher nicht beherrschbare Schwierigkeiten dann, wenn solche Schmelzen zu Blöcken vergossen werden sollen, die von technischem Interesse sind, also z.B. zu Blöcken mit einem Gewicht von 1000 kg und darüber.

Erwähnt sei, dass einem neueren Vorschlag zufolge die erforderliche Zeit für die Aufstickung aus der Gasphase durch kontinuierliche oder portionenweise Behandlung von Teilmengen der Schmelze erheblich verkürzt werden kann.

~~~~~

Beim Erstarren der Schmelze nach dem Abguss, also beim Übergang von flüssigen in den festen Zustand, nimmt die N-Löslichkeit sprunghaft ab und sinkt weiter mit fallender Temperatur. Obwohl das Abgiessen und Erstarren der Schmelze ebenfalls unter N-Druck erfolgt, um zu vermeiden, dass erhebliche N-Mengen aus der Schmelze austreten und der N-Gehalt derselben auf den dem Atmosphärendruck entsprechenden abnimmt, ist es dennoch auch bei Aufrechterhaltung des N-Arbeitsdruckes während des Vergies-sens praktisch nicht vermeidbar, dass ein Teil des in der Schmelze gelösten N abgegeben wird, der dann zum Treiben, zur Bildung von Poren und Gasblasen und unerwünschten Nitridaus-scheidungen und Nitridanhäufungen führen kann. Wenn bei der Ab-kühlung nach der Erstarrung ein Ferritgebiet durchlaufen wird oder teilweise bis zur Raumtemperatur erhalten bleibt (Delta-ferrit), erhöhen sich diese Schwierigkeiten noch zusätzlich, weil die N-Löslichkeit im Ferrit geringer als im Austenit ist. Es ist bekannt, dass selbst bei der Herstellung kleiner Blöcke von nur 25 kg Gewicht solche Schwierigkeiten auftreten können, die naturgemäß mit der Blockgrösse, also mit der absoluten Menge des freiwerdenden N, erheblich zunehmen müssen.

Die Warmverformung solcher fehlerhafter Blöcke führt zu einem schlechten Ausbringen oder wird überhaupt undurchführbar, weil die Blöcke beim Verformen zerfallen.

Diese Beobachtungen und Überlegungen führten zu der Erkenntnis, dass man zu grossen Blöcken mit den gewünschten hohen N-Gehal-ten nur dann kommen kann, wenn es möglich ist, nacheinander jeweils nur kleine Schmelzmengen aufzusticken und zur Erstar-

.....

rung zu bringen.

Zur Realisierung dieser Erkenntnis wurde die Kombination des Elektroschlacke-Umschmelzverfahrens mit dem Druckerschmelzungsverfahren vorgeschlagen.

Bei diesem Verfahren wird in einem geschlossenen Gefäss unter N-Druck in einer wassergekühlten Kupferkokille eine Elektrode in einer Schlackenschicht zum Abschmelzen gebracht und dadurch der gewünschte Block schichtweise aufgebaut. Die Höhe des zur Verwendung kommenden N-Arbeitsdruckes richtet sich nach der chemischen Zusammensetzung und dem gewünschten N-Gehalt des Umschmelzblockes. Die erforderliche N-Menge wird in den flüssigen Sumpf mit Hilfe von N-abgebenden Schlacken eingebracht. Die Schlacke kann den erforderlichen N auch durch Zufuhr N-haltiger Legierungen in Pulverform erhalten.

Auch bei diesem Sonderverfahren wird gemäss der Praxis des üblichen Elektroschlackeumschmelzens die Abschmelzgeschwindigkeit der Elektrode mit der in der Kokille erstarrenden Stahlmenge derart abgestimmt, dass unter der Schlackenschicht während des gesamten Abschmelzvorganges die jeweils flüssige Stahlmenge praktisch gleich gross bleibt. Diese flüssige Stahlmenge wird ausserdem auch bei der Herstellung grosser Blöcke möglichst klein gehalten, d.h., die Sumpftiefe unter der Schlackenschicht soll möglichst gering, also möglichst flach verlaufend sein, weil hierdurch die Wärmeabfuhr in der Richtung der Blockachse begünstigt und in der Richtung zur Kokillenwand unterdrückt wird. Dies führt zu einer im wesentlichen in vertikaler Rich-

tung erfolgenden Erstarrung, die im Interesse einer guten Warmverformbarkeit nach Möglichkeit anzustreben ist.

Wenn es aber bei dieser Arbeitsweise, bei der also nur jeweils kleine Schmelzmengen erstarren, zu einer Abgabe von N kommt, ist auch die jeweils zu bewältigende N-Menge und damit die Möglichkeit zur Bildung von Blockfehlern nur sehr gering. Das Verfahren erfüllt somit wesentliche Voraussetzungen für die Herstellung grosser und weitgehend fehlerfreier Blöcke.

Die Warmverformbarkeit derart hergestellter Blöcke ist aber bei weitem schlechter, als dies nach allen bisherigen Erfahrungen erwartet werden konnte. Untersuchungen zur Klärung der Ursache dieser Erscheinungen führten zur Feststellung, dass die N-Gehalte in der Längsrichtung und in der Querrichtung dieser Blöcke starken Schwankungen unterliegen. Da nun mit steigenden N-Gehalten der Verformungswiderstand bekanntlich stark erhöht wird, liegen für die Verformung Blöcke vor, die aus zahlreichen Phasen bestehen, die sich durch den N-Gehalt und damit durch den Verformungswiderstand voneinander unterscheiden. Es ist bekannt, dass bereits beim Vorliegen von nur zwei Phasen mit unterschiedlichem Verformungswiderstand, z.B. von Austenit und Ferrit, je nach der Anordnung der Phasen zueinander, das Verformungsvermögen erheblich verschlechtert werden kann. Die ungleichmässige N-Verteilung in den Umschmelzblöcken erklärt somit die beobachteten Verformungsschwierigkeiten in ausreichender Weis .

Selbst wenn aber diese Verformungsschwierigkeiten beherrschbar

609809/0663

wären, würden solche Umschmelzblöcke zu Erzeugnissen mit einem sehr unterschiedlichen Gebrauchsverhalten, z.B. mit sehr unterschiedlichen Festigkeitseigenschaften führen, die ja ebenfalls in starkem Masse von der Höhe des jeweils vorhandenen N-Gehaltes abhängen.

Das Problem der Herstellung einwandfreier grosser Blöcke aus austenitischen Stählen mit hohen N-Gehalten, z.B. mit N-Gehalten im Prozentbereich, kann daher mit den bisher bekannten Vorschlägen nicht gelöst werden.

Die Lösung dieses Problems ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Hierbei wird von der Voraussetzung ausgegangen, dass der Vorschlag, das Elektroschlacke-Umschmelzverfahren mit dem Druckerschmelzungsverfahren zu kombinieren, grundsätzlich richtig ist, und dass die bestehenden Schwierigkeiten unmittelbar und ausschliesslich mit der Abgabe des N an den flüssigen Sumpf zusammenhängen.

Der Erfindung liegt nun die Erkenntnis zugrunde, dass die Art der N-Abgabe nur dann zielführend ist, wenn während des gesamten Umschmelzvorganges das Verhältnis zwischen der jeweils abschmelzenden Stahlmenge und dem jeweiligen N-Angebot im wesentlichen konstant bleibt. Diese Erkenntnis bzw. diese Forderung ist bei den bisher empfohlenen Verfahren, bei denen der N aus der Schlacke in die Schmelze eingebracht wird, zweifellos nicht beachtet worden. Dies ergibt sich ohne weiteres dann, wenn man das Verhalten der Schlacke während des Umschmelzvorganges berücksichtigt, die nicht nur dauernden Veränderungen

ihrer Zusammensetzung sondern auch Temperaturänderungen vor allem dann in weiten Bereichen unterworfen ist, wenn dem Schlackenbad z.B. Legierungen in Pulverform zugeführt werden. Mit der Schlackentemperatur und mit der Schlackenzusammensetzung verändern sich aber die thermodynamischen Voraussetzungen für die N-Abgabe aus der Schlacke in den Metallsumpf, wodurch sich auch das Verhältnis zwischen der jeweils abschmelzenden Metallmenge und dem jeweiligen N-Angebot ständig ändert. Bei gleichbleibender Schlackentemperatur z.B. wird unter sonst gleichbleibenden Voraussetzungen die in der Zeiteinheit abschmelzende Metallmenge unverändert bleiben, hingegen wird sich die an den Sumpf abgebene N-Menge mit der Veränderung der Schlackenzusammensetzung verändern. Es ist daher verständlich, dass der sich in der Kokille aufbauende Umschmelzblock aus Schichten mit unterschiedlichen N-Gehalten besteht.

Selbst wenn die Möglichkeit bestünde, die Schlackenzusammensetzung durch ständigen Austausch der Schlacke konstant zu halten, bliebe immer noch das Problem der Konstanthaltung der Schlackentemperatur ungelöst, das aber allein schon der Natur des Verfahrens nach deshalb unlösbar ist, weil auch unter günstigen Voraussetzungen die Schlackentemperatur im Bereich der Abschmelzelektrode immer höher als im Bereich der Kokillenwand sein wird. Der Aufwand für das Konstanthalten der Schlackenzusammensetzung, der unter Berücksichtigung des Umstandes, dass das Umschmelzen im geschlossenen Gefäss unter hohem Druck vorgenommen werden muss, zweifellos erheblich wäre, würde daher nur zu einer völlig unzureichenden Lösung des Problems führen

609809/0663

und ist schon aus diesem Grunde technisch nicht vertretbar.

Aus diesen Überlegungen ergibt sich aber, dass im Gegensatz zu den bisherigen Vorschlägen die Schlacke als Medium für die Einbringung des N in den flüssigen Sumpf ungeeignet und daher abzulehnen ist.

Gemäss der Erfindung wird daher vorgeschlagen, als Übertragungsmedium für den N nicht die Schlacke, sondern die Abschmelzelektrode zu verwenden, die zu diesem Zweck den N in ausreichenden Mengen und in gleichmässiger Verteilung enthalten muss. Bei Verwendung solcher Abschmelzelektroden bleibt beim Abschmelzvorgang, unabhängig von der Abschmelzgeschwindigkeit, also von der in der Zeiteinheit abschmelzenden Stahlmenge, das Verhältnis zwischen Stahlmenge und N-Menge konstant.

Die Forderung nach gleichmässiger N-Verteilung in der Abschmelzelektrode ist für die Praxis in ausreichender Weise auch dann erfüllt, wenn über die gesamte Elektrodenlänge der durchschnittliche N-Gehalt im Elektrodenquerschnitt praktisch konstant bleibt. Solche Abschmelzelektroden können daher auch aus zwei oder mehreren Teilen mit unterschiedlichen N-Gehalten bestehen. Zu beachten ist hierbei, dass ein gleichmässiges Abschmelzen über den Elektrodenquerschnitt gewährleistet sein muss. Ein Vor- oder Nacheilen des Abschmelzens von Elektrodenbereichen mit unterschiedlichen N-Gehalten würde die gleichmässige N-Aufnahme des Umschmelzblockes selbstverständlich stören und muss daher durch geeignete Werkstoffauswahl für die Bestandteile der Elektrode vermieden werden. Die Möglichkeit des gleichmässigen Übergangs des N aus der Abschmelzelektrode in den Umschmelzblock

bzw. das Umschmelzerzeugnis hat aber nicht nur die Verwendung einer geeigneten Abschmelzelektrode, sondern ausserdem die Verwendung einer Schlacke zur Voraussetzung, die weder N abgibt, noch aus dem Metallumpf oder aus der Gasphase N aufnimmt. Eine weitere Voraussetzung für den Erfolg des Verfahrens ist, dass über der Schlacke ein Arbeitsdruck aufrecht erhalten wird, der mindestens dem durchschnittlichen N-Gehalt der Elektrode entspricht. Schlackenzusammensetzungen, die diesen Anforderungen entsprechen, sind bekannt und bestehen z.B. aus 10 bis 40 Prozent CaO, 10 bis 70 Prozent CaF<sub>2</sub>, 10 bis 40 Prozent Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 0 bis 20 Prozent SiO<sub>2</sub>. Bei Verwendung solcher Schlacken kann der Arbeitsdruck über der Schlacke mit beliebigen Gasen oder Gasgemischen aufrechterhalten werden, die der Schlacke gegenüber inert sind. Der erforderliche Mindestarbeitsdruck P in at errechnet sich aus der Formel

$$P = \frac{N^2}{N_0^2} ,$$

wobei N der durchschnittliche N-Gehalt der Abschmelzelektrode und N<sub>0</sub> der N-Gehalt in Prozent ist, der maximal in einem Stahl gemäss der durchschnittlichen Zusammensetzung der Abschmelzelektrode bzw. der Zusammensetzung des Umschmelzerzeugnisses bei Atmosphärendruck löslich wäre.

Wenn der Wert für N<sub>0</sub> nicht bekannt ist, kann er für praktische Zwecke und bei Berücksichtigung der wichtigsten Legierungselemente mit ausreichender Genauigkeit für Cr-Gehalte bis 30 Prozent entsprechend dem Wert des Ausdrückes (1/75 Cr Prozent + 1/120 Mn Prozent - 1/6 C Prozent - 1/40 Si Prozent -

1/200 Ni Prozent) gewählt werden. Wenn also eine Abschmelzelektrode im Durchschnitt z.B. 17 Prozent Mn, 5 Prozent Cr und 0,8 Prozent N enthält, ergibt sich ein Wert für  $N_o$  von 0,21 Prozent. Der erforderliche Mindestarbeitsdruck für das Abschmelzen dieser Elektrode unter Verminderung von N-Verlusten beträgt dann  $0,8^2/0,21^3 = 0,64/0,04 = 14,5$  at. Bei Verwendung niedrigerer Arbeitsdrücke besteht die Gefahr von N-Austritten aus dem flüssigen Sumpf. Wesentlich höhere Arbeitsdrücke sind an sich unschädlich und für den Erfolg des Verfahrens belanglos, können aber zu anlagenbedingten und unnötigen technischen Schwierigkeiten führen. Da aber in der Praxis immer mit Druckschwankungen gerechnet werden muss, ist es zweckmässig, nicht die unbedingt notwendige untere Grenze, also nicht den Druck P sondern einen Betriebsdruck zu wählen, der um etwa 2 bis 5 at höher liegt.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von austenitischen Stählen und Legierungen mit N-Gehalten, die höher liegen als die bei Atmosphärendruck maximal löslichen unter Verwendung des an sich bekannten Verfahrens des Elektroschlacke-Umschmelzens in einem geschlossenen Schmelzgefäß unter Überdruck in einer inerten Atmosphäre, und die Erfindung besteht darin, dass Elektroden mit durchschnittlichen und im Elektrodenquerschnitt über die gesamte Elektrodenlänge gleichbleibend hohen N- und Legierungsgehalten, die dem gewünschten N- und Legierungsgehalt des Umschmelzerzeugnisses entsprechen, in einer an sich bekannten Schlacke abgeschmolzen werden, die weder N abzugeben oder aufzunehmen vermag, und dass das Umschmelzen unter einem Mindestdruck P eines der Schlacke gegen-

über inerten Gases oder Gasgemisches erfolgt, der dem Wert des Quotienten  $N^2/N_O^2$  entspricht, wobei N der durchschnittliche N-Gehalt der Abschmelzelektrode und  $N_O$  der bei Atmosphärendruck im Umschmelzerzeugnis maximal lösliche N-Gehalt ist.

Da erfindungsgemäß die Schlacke an den Vorgängen der N-Aufnahme und N-Abgabe unbeteiligt ist, wird der Erfolg des Verfahrens nicht beeinträchtigt, wenn in die Schlacke z.B. praktisch N-freie Legierungselemente, Desoxydationszusätze oder dgl. in Pulverform in geringen Mengen eingebracht werden. Eine dadurch verursachte Temperaturabnahme der Schlacke würde lediglich die Abschmelzgeschwindigkeit der Elektrode, nicht aber das Verhältnis zwischen der abschmelzenden Stahlmenge und der gleichzeitig zur Verfügung stehenden N-Menge verändern.

Zur Herstellung erfindungsgemäß zur Verwendung kommender Elektroden kann z.B. das bekannte Druckerschmelzungsverfahren herangezogen werden, wobei aber die in bekannter Weise aufgestickte Schmelze zur Vermeidung von Verformungsvorgängen nicht in Form von Blöcken, sondern im Formgussverfahren unmittelbar zu den gewünschten Elektroden vergossen wird, die dann im Gusszustand abgeschmolzen werden. Für die Herstellung solcher Elektroden ist jedoch eine entsprechend grosse Anlage notwendig, in der das Aufsticken der Schmelze und das Formgiessen unter N-Druck möglich sein muss. Die dabei zu erwartenden Gussfehler spielen bei Verwendung solcher Gußstücke als Abschmelzelektroden keine wesentliche Rolle.

Eine andere Möglichkeit besteht gemäß der Erfindung darin,

609809/0663

zwei- oder mehrteilige Abschmelzelektroden zu verwenden, die z.T. aus hochaufgestickten Vorlegierungen, die in bekannter Weise unter Atmosphärendruck hergestellt werden können und z.T. aus legierten Stählen derart bestehen, dass die durchschnittliche Zusammensetzung der Elektrode im Elektrodenquerschnitt über die gesamte Elektrodenlänge praktisch konstant bleibt und der gewünschten Zusammensetzung des Umschmelzerzeugnisses entspricht.

Diese Voraussetzungen können in ausreichender Weise z.B. dann erfüllt werden, wenn ein aus einer Vorlegierung bestehender zylindrischer Kern, der ein Formgußstück oder ein pulvermetallurgisches Erzeugnis sein kann, von einem zylindrischen Mantel aus einem Stahl mit den für den Umschmelzblock zusätzlich erforderlichen Anteilen an Legierungselementen umgeben wird, so dass das Verhältnis der Querschnittsflächen der beiden Elektrodenteile über die gesamte Elektrodenlänge konstant bleibt.

Grundsätzlich ist es zweckmäßig, die für das Umschmelzerzeugnis erforderliche Menge an Legierungselementen, welche das Aufnahmevermögen für N erhöhen, gemeinsam mit der erforderlichen N-Menge in der Vorlegierung zu konzentrieren und die Legierungselemente, welche das Aufnahmevermögen für den N vermindern, im Rest der Elektrode unterzubringen.

Als Vorlegierungen bieten sich zur Herstellung austenitischen Stähle z.B. solche an, die neben Fe hohe Anteile an Cr und Mn, einzeln oder gemeinsam enthalten, so dass sie bereits bei

Atmosphärendruck N-Gehalte im Prozentbereich aufzunehmen vermögen. Hingegen wird z.B. ein im Umschmelzblock erforderlicher Ni-Anteil zweckmässig im Rest der Abschmelzelektrode untergebracht. Für die Herstellung von Abschmelzelektroden gemäss den erfindungsgemässen Anforderungen stehen der Technik zahlreiche Verfahren zur Verfügung, von denen nur eine Auswahl aussichtsreich erscheinender Möglichkeiten aufgezeigt werden kann. So kann z.B. auf den gegossenen oder gesinterten Kern aus der Vorlegierung ein Rohr aus der Legierung des Aussenmantels ausgeschrumpft werden. Ferner kann die Legierung des Aussenmantels in eine Rundkokille gegossen und anschliessend ein zylindrischer Stab aus der Vorlegierung in kaltem oder vorgewärmtem Zustand zentrisch in die Kokille getaucht werden, so dass das flüssige Metall verdrängt wird und schliesslich den Kern allseitig umschliesst. Nach Erstarrung der Schmelze liegt dann eine Elektrode in Form eines Verbundgußstückes vor, wenn als Elektrodenkern ein Formgußstück verwendet wurde.

Dieses Verfahren ist auch derart anwendbar, dass zuerst die Vorlegierung in die Kokille gegossen und anschliessend ein Stab aus legiertem Stahl zentrisch in die flüssige Vorlegierung eingetaucht wird. Selbstverständlich können auch mehrere Stäbe oder ein oder mehrere Rohre aus Stahl gleicher oder unterschiedlicher Zusammensetzung in die flüssige Vorlegierung eingetaucht werden. Wesentlich hierbei ist nur, dass das Verhältnis der Querschnittsflächen der unterschiedlich zusammengesetzten Elektrodenteile im Elektrodenquerschnitt über die gesamte Elektrodenlänge konstant bleibt und im Durchschnitt

609809/0663

die gewünschte Zusammensetzung des Umschmelzerzeugnisses ergibt. Eine starke Unterteilung des Elektrodenquerschnittes kann z.B. dann zweckmäßig sein, wenn es notwendig ist, für die erforderliche Legierungsmenge des Umschmelzblockes zwei oder mehrere legierte Stähle heranzuziehen, oder wenn die Gefahr besteht, dass beim Abschmelzen der Elektrode ein Vor- oder Nach-eilen des Abschmelzens einzelner Elektrodenbestandteile eintritt. Die Auswirkung solcher Erscheinungen ist umso geringer, je kleiner die davon betroffenen Querschnittsbereiche sind.

Zusätzlich können solche Elektroden noch mit einem Aussenmantel z.B. durch Aufspritzen oder durch Aufschrumpfen eines Rohres, versehen werden.

Zur Herstellung von Elektrodenteilen ist selbstverständlich auch die Heranziehung des Stranggiessverfahrens und gegebenenfalls auch des Druckgiessverfahrens möglich. Zur Herstellung von rohrförmigen Elektrodenteilen aus Vorlegierungen oder aus legierten Stählen kann auch das Schleudergussverfahren Anwendung finden. Auch die Herstellung eines Verbindgußstückes mit Hilfe des Schleudergussverfahrens ist möglich. Die aufgezeigten Möglichkeiten sind in beliebiger Weise kombinierbar, sofern die erfindungsgemäßen Anforderungen an die Abschmelzelektroden erhalten bleiben.

Ausführungsbeispiele:

1. Zur Herstellung eines Umschmelzblockes mit 600 mm Ø und einer Länge von 1,5 m entsprechend einem Gewicht von 3,35 t aus einem Stahl mit 0,06 Prozent C, 18 Prozent Cr, 10 Prozent Ni, 2 Prozent Mn, 0,8 Prozent N, Rest im wesentlichen Eisen und unvermeidbare Verunreinigungen, wurde eine zweiteilige Abschmelzelektrode von 400 mm Ø und einer Länge von 3,4 m verwendet. Der Kern der Elektrode mit 200 mm Ø bestand aus einer Vorlegierung aus 70 Prozent Cr, 2 Prozent Mn, 3 Prozent N, Rest im wesentlichen Eisen. Für den Aussenteil der Elektrode wurde eine Legierung aus 13,4 Prozent Ni, 2 Prozent Mn, Rest im wesentlichen Eisen verwendet. Zur Vorbereitung der Elektrodenherstellung wurde zunächst ein Stab aus der Vorlegierung mit 200 mm Ø und einer Länge von 3,4 m gegossen. Nach dem Vorliegen dieses Stabes erfolgte die eigentliche Elektrodenherstellung in der Weise, dass die Legierung des Aussenmantels in eine Rundkokille von 400 mm Ø und 3,6 m Höhe bis zu einer Höhe von 2,55 m eingefüllt wurde und unmittelbar anschliessend der aus der Vorlegierung bestehende Stab zentralisch in das flüssige Metall eingetaucht wurde. Das flüssige Metall wurde hierdurch bis zu einer Höhe von 3,4 m verdrängt, so dass nach der Erstarrung desselben die gewünschte Abschmelzelektrode der Kokille entnommen werden konnte. Das Abschmelzen dieser Elektrode erfolgte mit Hilfe einer Schlacke aus 40 Prozent  $\text{CaF}_2$ , 28 Prozent CaO, 28 Prozent  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 4 Prozent  $\text{SiO}_2$ , die den erfindungsgemässen Anforderungen entsprach, wobei über der Schlacke ein Druck von

609809/0663

20 at mit Hilfe von technischem Argon aufrechterhalten wurde.

Der gemäss der Erfindung mindestens erforderliche Arbeitsdruck P entsprechend dem Wert des Quotienten  $N^2/N_0^2$  würde im vorliegenden Fall 16 at ergeben, da  $N_0$  mit 0,28 Prozent und N mit 0,8 Prozent eingesetzt werden muss.

Für das Umschmelzen wurden 95 kg der o.a. Schlacke verwendet. Das Umschmelzen selbst erfolgte mit einer Leistungszufuhr zum Schlackenbad von 480 kW, wobei die Schmelzstromstärke 14 kA betrug. Damit wurde eine Abschmelzrate von im Mittel 570 kg/h erzielt. Die Gesamtzeit für das Umschmelzen einschliesslich des Schopfheizvorgangs betrug 7 Std. 20 Min.

Die Verteilung der Stickstoffwerte im Umschmelzblock zeigte ein befriedigendes Ergebnis. Auch die mit einem Blockrest durchgeführten Verformungsversuche verliefen befriedigend.

2. Um einen Umschmelzblock mit 750 mm Ø und einer Länge von 2 m entsprechend einem Gewicht von 7 t aus einem Stahl mit 0,1 Prozent C, 20 Prozent Mn, 12 Prozent Cr, 1 Prozent Si und 1,2 Prozent N, Reste im wesentlichen Eisen, zu erzeugen, wurde eine Abschmelzelektrode von 600 mm Ø und einer Gesamtlänge von 3,15 m verwendet. Diese Elektrode wurde mit Hilfe des Schleudergussverfahrens als Verbundgußstück hergestellt, wobei der Mantel der Elektrode aus einer Vorlegierung aus 0,1 Prozent C, 1,9 Prozent Si, 50 Prozent Mn, 30 Prozent Cr, 3 Prozent N, Reste im wesentlichen Eisen, bestand. Die Dicke des Elektrodenmantels betrug 68 mm. Die Vorlegierung wurde in einem Mittelfrequenzofen mit 3 t Fassungsvermögen unter

2528588

Atmosphärendruck erschmolzen. Nach Erstarrung des Elektrodenmantels in der Schleudergussanlage wurden 4,2 t Kernmaterial, bestehend aus einem unlegierten Stahl mit 0,1 Prozent C und 0,4 Prozent Si, Reste im wesentlichen Eisen und Verunreinigungen, in die Schleudergusskokille nachgegossen. Der nach der vollständigen Erstarrung verbliebene geringfügige Fadenlunker störte beim Umschmelzvorgang nicht.

Das Abschmelzen dieser Elektrode erfolgte mit Hilfe einer Schlacke aus 30 Prozent  $\text{CaF}_2$ , 32 Prozent CaO, 32 Prozent  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 6 Prozent  $\text{SiO}_2$ , wobei über der Schlacke ein Druck von 20 at mit Hilfe eines Gasgemisches, bestehend aus 50 Volumenprozent Ar und 50 Volumenprozent N aufrechterhalten wurde. Der mindest erforderliche Arbeitsdruck P entsprechend dem Wert des Quotienten  $\text{N}^2/\text{N}_0^2$  würde in diesem Falle 17,7 at ergeben, weil  $\text{N}_0$  mit 0,285 Prozent und N mit 1,2 Prozent einzusetzen ist.

Für das Umschmelzen wurden 170 kg der Schlacke mit der vorstehend angegebenen Zusammensetzung verwendet. Das Umschmelzen selbst erfolgte mit einer Leistungszufuhr zum Schlackenbad von 550 kW, wobei die Schmelzstromstärke 20 kA betrug. Damit wurde eine Abschmelzrate von im Mittel 720 kg/h erreicht. Die Gesamtzeit für das Umschmelzen einschließlich des Schopfheizvorganges betrug 11,45 Std.

Die Stickstoffverteilung im Umschmelzblock und die Verformbarkeit desselben entsprachen den Erwartungen.

609809/0663

Bei der Verwendung zwei- oder mehrteiliger Abschmelzelektroden, die teilweise aus hochaufgestickten Vorlegierungen bestehen, kann sich besonders bei der Verwendung derselben im Gußzustand die Schwierigkeit ergeben, dass die Qualität der erhaltenen Umschmelzblöcke nicht oder nur unzureichend entspricht. Die reinigende Wirkung des Umschmelzverfahrens hinsichtlich nichtmetallischer Einschlüsse und hinsichtlich Stahlverunreinigungen, z.B. an Schwefel, kann in solchen Fällen ungenügend sein und dadurch zu minderwertigen Erzeugnissen führen. In solchen Fällen kann das Umschmelzerzeugnis entweder unmittelbar als Elektrode oder als Ausgangsprodukt zur Herstellung von Elektroden nach Verformung Verwendung finden, die dann neuerlich in der erfundungsgemässen Weise umgeschmolzen werden müssen. Die nach dem ersten Umschmelzen verbleibenden Fehler können auf diese Weise mit ausreichender Sicherheit beseitigt werden.

609809/0663

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von austenitischen Stählen und Legierungen mit Stickstoffgehalten, die höher liegen als die bei Atmosphärendruck maximal löslichen, unter Verwendung des an sich bekannten Verfahrens des Elektroschlacke-Umschmelzens in einem geschlossenen Gefäß unter Überdruck in einer inerten Atmosphäre, dadurch gekennzeichnet, dass Elektroden mit durchschnittlichen und im Elektrodenquerschnitt über die gesamte Elektrodenlänge gleichbleibend hohen Stickstoff- und Legierungsgehalten, die den gewünschten Stickstoff- und Legierungsgehalten der Umschmelzerzeugnisse entsprechen, in einer an sich bekannten Schlacke abgeschmolzen werden, die weder Stickstoff abzugeben oder aufzunehmen vermag, und dass das Abschmelzen unter einem Mindestarbeitsdruck P eines der Schlacke gegenüber inerten Gases oder Gasgemisches erfolgt, der dem Wert des Quotienten  $N^2/N_0^2$  entspricht, wobei N der durchschnittliche Stickstoffgehalt der Abschmelzelektrode und  $N_0$  der bei Atmosphärendruck im Umschmelzerzeugnis maximal lösliche Stickstoffgehalt ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine durch Aufsticken und Vergießen einer Schmelze in einer Form unter Stickstoffdruck hergestellte Elektrode im Gusszustand abgeschmolzen wird.

609809/0663

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Elektroden mit durchschnittlichen und im Elektrodenquerschnitt über die gesamte Elektrodenlänge gleichbleibend hohen Stickstoff- und Legierungsgehalten abgeschmolzen werden, die aus zwei oder mehreren Teilen unterschiedlicher Zusammensetzung bestehen, wobei mindestens ein Teil der Elektroden aus mindestens einer hochaufgestickten Vorlegierung und ein weiterer Teil der Elektrode aus mindestens einem legierten oder unlegierten Stahl besteht.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass aus mindestens einer Vorlegierung und aus mindestens einem legierten Stahl bestehende Elektroden abgeschmolzen werden, wobei die im Umschmelzerzeugnis erforderlichen Legierungsteile an Cr, Mn und N in der Vorlegierung konzentriert, hingegen die Anteile an den anderen Legierungselementen, insbesondere an Ni, im Stahl untergebracht sind.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass Elektroden aus zwei oder mehreren Teilen unterschiedlicher Zusammensetzung abgeschmolzen werden, deren Querschnittsflächen zueinander im Elektrodenquerschnitt ein konstant bleibendes Verhältnis über die gesamte Elektrodenlänge ergeben.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass Elektroden abgeschmolzen werden, die aus einem zylindrischen Kern aus einer hochaufgestickten Vor-

legierung und aus einem den Kern umgebenden zylindrischen Mantel bestehen, der die für das Umschmelzerzeugnis zusätzlich erforderlichen Anteile an Legierungselementen enthält.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass Elektroden abgeschmolzen werden, die aus einem gegossenen oder gesinterten Kern aus einer Vorlegierung bestehen, auf den ein Rohr aus legiertem oder unlegiertem Stahl aufgeschrumpft ist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass Elektroden abgeschmolzen werden, welche aus einer hochaufgestickten Vorlegierung im Gußzustand bestehen, in der parallel zur Elektrodenachse Stäbe oder Rohre aus mindestens einem legierten Stahl angeordnet sind.
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Elektroden abgeschmolzen werden, die Umschmelzerzeugnisse gemäss den Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 sind oder aus diesen durch Warmformverformung erhalten wurden.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**